Zur Kenntniss der Sulfonketone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

WILHELM OTTO

aus Braunschweig.

BERLIN 1887.

Buchdruckerei von C. Berg. Alte Jacobstrasse 35.

Ref. Prof. Dr. Jacobsen.

Einleitung.

Die Alkalisalze der Fettsäuren geben bei der trockenen Destillation mit starken Basen neben Alkalicarbonaten die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n} + 2$, während sie, in wasserfreiem Zustande für sich allein erhitzt, kohlensaures Alkali und das entsprechende Keton liefern.

Eine der ersteren analoge Zersetzung erleiden, wie R. Otto[1]) nachgewiesen, die alkylsulfonirten Fettsäuren schon beim Erhitzen für sich allein, im Sinne der Gleichung:

$$C_n H_{2n} R^2) SO_2 COOH = C_n H_{2n} + {}_1R SO_2 + CO_2,$$

noch leichter, schon bei 100° beginnend, ihre wasserhaltigen Alkalisalze, welche den fehlenden Wasserstoff und Sauerstoff ihrem Krystallwasser entnehmen.

Dieses Verhalten veranlasste den Versuch, ob sich wasserfreie Salze alkylsulfonirter Fettsäuren in höherer Temperatur den Salzen der gewöhnlichen Fettsäuren analog verhalten, also nach Gleichung:

$$2 C_n H_{2n} RSO_2 COO Me = (C_n H_{2n} RSO_2)_2 CO + Me_2 CO_3$$

in alkylsulfonirte Ketone und Metallcarbonate zerfallen würden.

Als anzuwendende Säure wurde die Phenylsulfonessigsäure gewählt. Da diejenigen Salze derselben, welche Krystallwasser enthalten, sich nicht, ohne die oben erwähnte Zersetzung zu erleiden, davon befreien lassen, wurde der Versuch mit dem

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, S. 154 ff.

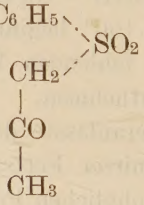
[2]) R ein einwerthiges Alkyl bedeutend.

wasserfreien Silbersalze angestellt. Er ergab, dass die Zersetzung desselben, welche bei einer Temperatur von 180—200° vor sich geht, kein diphenylsulfonirtes Aceton liefert, sondern in ganz anderer, complicirter Weise verläuft. Es wird dabei im Wesentlichen ebenfalls ein Sulfon, nämlich Methylphenylsulfon, gebildet, welches unzersetzt destillirt, ferner Kohlen- und Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge und Spuren eines brennbaren Gases, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde. Im Destillationsrückstande findet sich metallisches Silber, sowie Schwefelsilber.

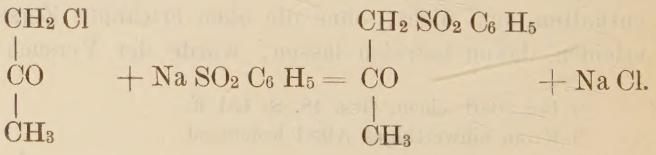
Dieser Versuch, welcher also nicht das erhoffte Ergebniss hatte, gab die Anregung zu vorliegender Arbeit, deren Ziel war, Ketone darzustellen, in denen ein und mehrere Wasserstoffatome durch Alkylsulfongruppen ersetzt sind, und zu untersuchen, wie weit der Character des Ketones dadurch beeinflusst worden sei.

Zu Componenten wurden, als am leichtesten zugänglich, Aceton und die Phenyl- und Paratolylsulfinsäure gewählt.

A. Monophenylsulfonaceton.



Dasselbe entsteht leicht nach der von R. Otto gefundenen allgemeinen Methode der Einführung der Radicale $R\,SO_2$ in organische Verbindungen aus dem Monochlorsubstitutionsproducte des Dimethylketones und phenylsulfinsaurem Natrium, entsprechend der Gleichung:



Zu seiner Darstellung erwärmt man eine weingeistige Lösung von molecularen Mengen phenylsulfinsauren Natriums und Chloracetons am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit sich Chlornatrium abzuscheiden, und die Reaction ist vollendet, wenn der Geruch nach Chloraceton verschwunden. Alsdann wird der Spiritus abdestillirt, das Reactionsproduct, welches, nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, eine schwarzbraune, krystallinische Masse darstellt, durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium und durch Pressen zwischen Fliesspapier von öligen Verunreinigungen möglichst befreit, während das noch in der Mutterlauge befindliche ihr durch Aether entzogen wird. Die Menge des so erhaltenen, noch nicht ganz reinen, jedoch für die meisten Zwecke verwendbaren Körpers beträgt etwa 90% der von der Theorie verlangten. Um ihn rein darzustellen, krystallisirt man ihn um aus sehr verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle und dann aus heissem Wasser.

Man erhält ihn so in Form von schneeweissen, atlasglänzenden Schuppen, aus 90 procentigem Alkohol in kleinen, glasglänzenden Platten. Er schmilzt bei 57° und ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, wenig in kaltem, vielmehr in heissem Wasser.

Analyse.

	Theorie:			Versuch:
C_9	= 108	= 54.55	pCt.	54.41 pCt.
H_{10}	= 10	= 5.05	„	5.11 „
S	= 32	= 16.16	„	
O_3	= 48	= 24.24	„	
	198	100.00		

Die Verbindung ist gleichzeitig Sulfon und Keton. Da nun erstere Körperklasse sich in ihrem ganzen Verhalten indifferenter zeigt, als letztere mit ihrem ausgeprägtem Gattungscharacter, so durfte von vornherein angenommen werden, dass die Eigenschaften des Acetons durch den Eintritt der

Phenylsulfongruppe nicht erheblich verändert worden seien. Die in dieser Richtung angestellten Versuche beweisen das Zutreffen dieser Voraussetzung:

Die Verbindung verhält sich fast allen Ketonreagentien gegenüber wie ein Keton.

In Folgendem sollen zuerst die Verbindungen beschrieben werden, welche das Monophenylsulfonaceton mit diesen allgemeinen Reagentien eingeht, sodann sein Verhalten bei der Oxydation, Reduction u. s. f.

Verbindung mit Natriumbisulfit.

Monophenylsulfonaceton bildet mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung. Wenn man das Keton mit einer concentrirten Lösung des Salzes einige Zeit schüttelt, so wird es von derselben zunächst gelöst, jedoch gesteht die Flüssigkeit binnen Kurzem plötzlich zu einem Krystallbrei, aus welchem die Verbindung, nachdem die überschüssige Salzlösung durch Abpressen möglichst entfernt, durch absoluten Alkohol ausgezogen werden kann. Sie ist in demselben sehr schwer löslich, leicht dagegen in Wasser. Nach dem Verdunsten des Alkohols und längerem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume stellte der Körper eine weisse, glanzlose Masse dar. Auf diese, sowie auf andere Weisen hergestellt, ergab er bei der Analyse einen Natriumgehalt, der nicht der Theorie entsprach; dieselbe verlangt 7.62%, während 10.19%, 10.23%, 10.46% und 10.56% gefunden wurden. Demnach scheint es, als sei der Körper nicht rein zu erhalten.

Verbindung mit Hydroxylamin Monophenylsulfonacetoxim.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

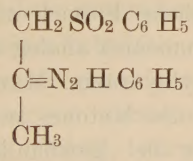
Versetzt man eine weingeistige Lösung molecularer Mengen des Ketones und salzsauren Hydroxylamins mit

einer wässerigen Lösung der dem letzteren äquivalenten Menge Soda, so entwickelt sich sofort Kohlendioxyd, und die Flüssigkeit lässt nach mehrmaligem Umschütteln reichlich kleine, nadelförmige Krystalle fallen, die auch aus der Mutterlauge in erheblichen Mengen erhalten werden. Mit Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt, schmelzen sie zwischen 147 und 148°. Sie sind leicht löslich in Spiritus, viel schwieriger in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Wasser.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_9	= 108	= 50.70 pCt.	
H_{11}	= 11	= 5.17 „	
N	= 14	= 6.57 „	6.61 pCt.
S	= 32	= 15.02 „	
O_3	= 48	= 22.54 „	
	218	= 100.00	

Verbindung mit Phenylhydrazin.



Dieselbe entsteht, wenn man das Keton in verdünntem warmen Spiritus gelöst, mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins und der anderthalbfachen Gewichtsmenge des letzteren an Natriumacetat vermischt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in hellgelben, dem rhombischen System angehörenden Nadeln aus, die, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 129° schmelzen. Sie sind in heissem Spiritus ziemlich löslich; viel schwieriger in kaltem, leicht in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser, und verändern ihre hellgelbe Farbe mit der Zeit in's Bräunliche.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	= 180	= 62.50 pCt.	
H_{16}	= 16	= 5.56 „	
N_2	= 28	= 9.72 „	10.14 pCt.
S	= 32	= 11.11 „	
O_2	= 32	= 11.11 „	
	288	100.00	

Verbindung mit Ammoniak. Monophenylsulfonacetonamin.

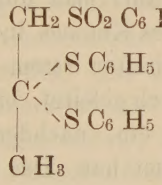
$$\begin{array}{l} C\,H_2\,SO_2\,(C_6H_5) \\ | \\ C = NH \\ | \\ C\,H_3 \end{array}$$

Während bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton Acetonbasen durch Condensation mehrerer Molekule entstehen, wird beim Behandeln von Monophenylsulfonaceton mit Ammoniak, ohne dass sich das Keton condensirt, ein Körper erzeugt, dem die angegebene Formel zukommt. Demnach ist sein Verhalten gegen Ammoniak analog seinem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Man erhält die Verbindung, wenn man eine Lösung des Ketones in starkem alkoholischen Ammoniak einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit scheidet nach dieser Zeit beim Verdunsten Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 110/111° schmelzen und rhombische Tafeln bilden, die sich unter geeigneten Umständen an einander lagern und dann stattliche, mehrere Centimeter lange Säulen darstellen. Das Monophenylsulfonacetonamin reagirt schwach alkalisch und ist in Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Kochen mit Wasser, sowie beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird es in Monophenylsulfonaceton zurückverwandelt.

Analyse.

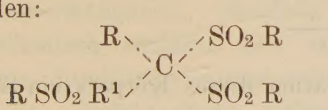
	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_9	= 108 =	54.82 pCt.	54.99 pCt.	
H_{11}	= 11 =	5.59 „	*)	
N	= 14 =	7.11 „		7.33 pCt.
S	= 32 =	16.24 „		
O_2	= 32 =	16.24 „		
	197	100.00		

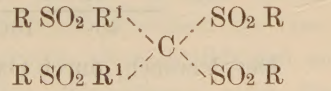
Verbindung mit Thiophenol-, Monophenylsulfonaceton-mercaptol.



Die Arbeiten Baumann's über die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen[1]) machen es wahrscheinlich, dass letztere berufen sind, ein neues und characterisches Reagens auf jene abzugeben.

Es hatte also einiges Interesse, zu erfahren, ob die Mercaptane auch auf alkylsulfonirte Ketone in der von Baumann angegebenen Weise reagiren, zumal sich daraus, wenn es der Fall, die Möglichkeit ergiebt, durch Oxydation[2]) der entstandenen Verbindungen zu einer neuen Gattung von Sulfonen zu gelangen, denen folgende allgemeine Formeln zukommen würden:





In denselben bedeutet R ein einwerthiges, R^1 ein zweiwerthiges Alkyl. Das der zweiten Formel entsprechende

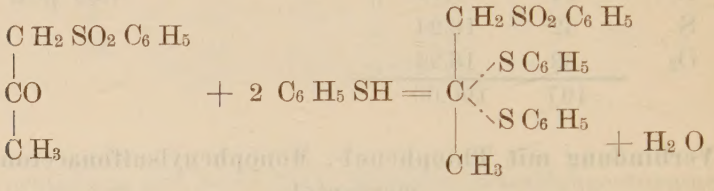
*) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

[1]) E. Baumann, Ber. Berl. chem. Ges. 19, S. 2803 ff.

[2]) „ „ „ „ 2806 ff.

Sulfon wäre eventuell aus dem später zu beschreibenden Diphenylsulfonacetonmercaptol darzustellen.

Der Versuch zeigt, dass sich aus Monophenylsulfonaceton und Thiophenol der gesuchte Körper leicht und in theoretischer Menge im Sinne folgender Gleichung bildet:



Zur Darstellung verfährt man folgendermassen.

Durch eine Lösung des Ketones in der berechneten Menge Thiophenol wird ein lebhafter Strom trocknen Chlorwasserstoffgases so lange hindurch geleitet, bis das Gemisch erstarrt ist; es tritt dieses bald ein, nachdem sich die Flüssigkeit vorher getrübt und erwärmt hat. Das Reactionsproduct, einen Krystallkuchen darstellend, wird rein in kleinen, zu Büscheln gruppirten und bei 103/104° schmelzenden Nadeln erhalten, wenn man es aus heissem Weingeist zweimal umkrystallisirt. Es ist in Benzol, Aether und heissem Alkohol leicht, viel schwerer in kaltem und so gut wie garnicht in Wasser löslich.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{21}	= 252	= 63 pCt.	63.07 pCt.
H_{20}	= 20	= 5 „	5.02 „
S_3	= 96	= 24 „	
O_2	= 32	= 8 „	
	400	100.00	

Der Versuch, durch Oxydation dieses Körpers ein Sulfon der oben erwähnten neuen Gattung zu erhalten, wurde nicht unternommen, da er nicht in den Grenzen dieser Arbeit lag.

Verhalten gegen Cyanwasserstoff.

Trotz des Eintrittes der Phenylsulfongruppe bewahrt das Aceton seinen Charakter als Keton, wie die vorhergehenden,

mit allgemeinen Ketonreagentien angestellten Versuche bewiesen haben.

Um so auffallender erscheint es, dass Versuche verschiedenster Art, aus Cyanwasserstoff und Monophenylsulfonaceton das Cyanhydrin des letzteren herzustellen, gescheitert sind. Es ist also die Annahme berechtigt, das die gesuchte Verbindung nicht existenzfähig ist.

Verhalten bei der Oxydation.

Wenn das Monophenylsulfonaceton denselben Oxydationsregeln unterworfen war, welche für die gewöhnlichen Ketone gelten, so musste es bei der Oxydation entweder in Phenylsulfonessigsäure und Ameisensäure, beziehungsweise Kohlendioxyd und Wasser zerfallen, oder in Essigsäure und Phenylsulfonameisensäure, beziehungsweise, da diese nicht existenzfähig, in deren Zersetzungsproducte, Kohlendioxyd und Phenylsulfinsäure, die sich zu Phenylsulfonsäure oxydirt.

Es findet letzteres statt, die Einwirkung vollzieht sich mithin im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,O_2 = C_2\,H_4\,O_2 + CO_2 + C_6\,H_5\,SO_2\,OH,$$

wie folgender Versuch lehrt.

Man versetzt eine Lösung des Ketones in heissem Wasser allmählig unter Umschütteln mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, ebenfalls in heissem Wasser gelöst. Das Gemisch entfärbt sich sofort und entwickelt ein Gas, welches, durch Barytwasser geleitet, sich als Kohlendioxyd zu erkennen giebt. Nach vollendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit von dem Manganhyperoxyd getrennt, eingeengt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Uebergegangene enthält Essigsäure; sie wurde in ihrem Silbersalze bestimmt.

Gefunden: 64.74% Ag. Silberacetat enthält 64.67% Ag.

In dem Destillationsrückstande ist noch die Phenylsulfonsäure nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wird derselbe mit Kaliumcarbonat neutralisirt und, um den Rest von Essigsäure, der noch darin enthalten sein könnte, zu entfernen, unter Zusatz von Salzsäure abgedampft, deren Ueberschuss aus dem Rückstande schliesslich durch Erhitzen auf 130° vertrieben wird. Dem nunmehr aus salzsaurem, schwefelsauren und phenylsulfonsauren Kalium bestehenden Gemische wird letzteres durch kochenden absoluten Alkohol entzogen, und es wird durch Behandeln mit Thierkohle in wässeriger Lösung in den Zustand der Reinheit gebracht, den die Analyse erfordert.

Gefunden: 19.89% K. Wasserfreies phenylsulfonsaures Kalium enthält 19.94% K.

Verhalten bei der Reduction durch nascirenden Wasserstoff.

Die Sulfone mit einwerthigen, gleichviel, ob der Reihe der Methan- oder der Benzolderivate angehörenden Alkylen verhalten sich den Arbeiten R. Otto's und O. Beckmann's zufolge vollständig indifferent gegen nascirenden Wasserstoff in saurer sowohl, als in alkalischer Lösung. Ein ganz anderes Verhalten dagegen zeigt das Monophenylsulfonaceton, ein Sulfon, in welchem ein Alkyl durch den Acetonrest $CH_3\,CO\,CH_2$ vertreten ist, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer und noch energischer in saurer Lösung angegriffen wird.

a. Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung.

Dasselbe findet in der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + C_6\,H_5\,SO_2\,H$$

seinen Ausdruck, das Keton wird also zu Isopropylalkohol und Phenylsulfinsäure reducirt. Man behandelt es zu diesem

Zwecke in verdünnter weingeistiger Lösung etwa eine Woche lang mit Natriumamalgam, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, da es durch Alkali in der Wärme in anderer, später zu beschreibender Weise verändert wird. Nachdem ein Vorversuch festgestellt, das Nichts von dem Keton unverändert geblieben ist, wird die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit eingedampft und mit Schwefelsäure behufs Abscheidung der Phenylsulfinsäure versetzt. Letztere wird in Aether aufgenommen und in ihr Baryumsalz übergeführt, das durch Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle rein zu erhalten ist.

Gefunden: 32.78 % Ba. Phenylsulfinsaures Baryum enthält 32.70 % Ba

Zum Nachweis, dass neben der Phenylsulfinsäure Isopropylalkohol entsteht, wird Monophenylsulfonaceton mit Wasser übergossen und längere Zeit mit Natriumamalgam behandelt. Von der Flüssigkeit — das Keton löst sich allmählig in der Lauge — wird eine geringe Menge abdestillirt, deren eine Hälfte mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt wird, während mit der anderen die Jodoformreaction angestellt wird. Letztere liefert Jodoform, die Untersuchung auf Aceton hat dagegen ein negatives Ergebniss. Das abgespaltene Aceton wird also, wie dies auch nicht anders zu erwarten, zu Isopropylalkohol reducirt.

b. Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung.

Dieser reducirt die Phenylsulfongruppe noch energischer, bis zu Phenylsulfhydrat:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 4\,H_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + C_6\,H_5\,SH + 2\,H_2\,O.$$

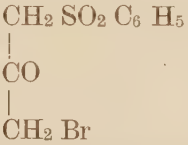
Zu einer mit etwas granulirtem Zink versetzten Lösung des Ketones in verdünntem Weingeist lässt man allmählig

Salzsäure hinzutreten. Das sofortige Entstehen von Phenylsulfhydrat wird durch den charakteristischen Geruch desselben angezeigt. Nach längerer Einwirkungszeit destillirt man im Wasserdampfstrom und erhält auf diese Weise ein milchiges, stark nach Phenylsulfhydrat riechendes Destillat, welches mit essigsaurem Blei den citronengelben Niederschlag von Phenylbleimercaptid giebt und federig-blättrige Krystalle ausscheidet, wenn man es einige Tage, mit Ammoniak versetzt, an der Luft stehen lässt. Der Schmelzpunkt — 60° — und die Eigenschaften dieser Krystalle lassen sie als identisch erkennen mit Phenyldisulfid, wozu sich bekanntlich Phenylsulfhydrat leicht, zumal bei Gegenwart von Ammoniak, oxydirt.

Verhalten gegen Brom.

Brom ersetzt in Monophenylsulfonaceton leicht ein, schwieriger zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe.

a. Monophenylsulfonbromaceton.



Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von einem Molekul Keton in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur allmählig mit einem Molekul Brom versetzt. Nachdem alles Brom in Reaction getreten, was fast sofort nach dem jedesmaligen Zusatze geschieht, wird das Benzol mit dem entstandenen Bromwasserstoffe vertrieben, das bräunliche, krystallinische Reactionsproduct mit warmem Wasser gewaschen und zweimal aus Weingeist umkrystallisirt. Es stellt dann feine, weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 96° schmelzen und in Benzol, Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht, schwieriger in kaltem, und nur sehr wenig in Wasser löslich sind. Die Structur der Verbindung erhellt aus ihrem Verhalten gegen phenylsulfinsaures Natrium, mit dem sie unter Bildung

von Bromnatrium symmetrisches Diphenylsulfonaceton erzeugt. (s. w. u.)

Analyse.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_9 =	108 =	38.99 %	39.35 %	
H_9 =	9 =	3.25 „	3.52 „	
Br =	80 =	28.88 „		28.93 %
S	32 =	11.55 „		
O_3 =	48	17.33 „		
	277	100.00		

b. Monophenylsulfondibromaceton.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Br_2 \end{array}$$

Während das erste Molekul Brom schnell in Reaction geht, erfolgt der Eintritt des zweiten Atomes ziemlich langsam. Ihn durch Anwendung von Wärme zu beschleunigen, ist unzweckmässig, da sich auf diese Weise ein terpenthinähnliches, nicht näher untersuchtes Product bildet, welches die gesuchte Verbindung nur in geringer Menge enthält. Einigermaassen befriedigend ist die Ausbeute, etwa 60% der theoretischen, wenn man die Reaction in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt und nach dem Eintritte des Bromes das Gemisch sich selbst überlässt. Die Verbindung scheidet sich alsdann aus dem stark bromwasserstoffhaltigen Benzol in blumenkohlartigen Krystallbüscheln aus, die vom Benzol getrennt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, das Monophenylsulfondibromaceton rein ergeben. Es stellt zarte, weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die in den für das Monobromsubstitut angegebenen Lösungsmitteln, jedoch schwieriger, löslich sind und bei 113/114° schmelzen. Im feuchten Zustande zerfliessen sie an ammoniakhaltiger Luft zu einem braunen, nicht näher untersuchten

Oele. Dass der Verbindung die angegebene Formel zukommt, beweist ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen phenylsulfinsaures Natrium.

Analyse.

Theorie:			Versuch:	
			I.	II.
C_9 =	108 =	30.34 %	30.02 %	
H_8 =	8 =	2.25 „	2.43 „	
Br_2 =	160 =	44.94 „		44.39 %
S =	32 =	8,99 „		
O_3 =	48 =	13.48 „		
	356	100.00		

Verhalten des Monophenylsulfonbromacetones gegen Silberoxyd.

Ein Monophenylsulfonacetonalkohol der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,OH \end{array}$$

ist wahrscheinlich existenzfähig, lässt sich jedoch nicht so rein herstellen, dass seine Existenz durch die Analyse bestätigt werden kann.

Lässt man auf eine weingeistige Lösung von zwei Molekulen Monophenylsulfonbromaceton ein Molekul Silberoxyd in der Temperatur des Wasserbades einwirken, so färbt sich das Gemisch bald schwarzbraun und liefert die theoretische Menge Bromsilber. Entfernt man dieses, verjagt den Weingeist, und zieht den Rückstand mit Aether aus, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten ein dunkelbraunes Oel, das mit den Ketonalkoholen die Eigenschaft theilt, alkalische Kupfersulfatlösung zu reduciren. Es widersteht indessen hartnäckig den Versuchen, es in den für die Analyse nöthigen Zustand der Reinheit zu bringen.

Verhalten des Monophenylsulfonacetones gegen Kaliumhydroxyd.

Das Verhalten der Monosulfone starken Basen gegenüber scheint bis jetzt noch nicht näher studirt zu sein; es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie sich gegen dieselben sehr beständig zeigen. Dagegen werden die Disulfone, wie R. Otto[1]) nachgewiesen, durch Kaliumhydroxyd in der Wärme entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + KSO_2\,C_6\,H_5$$

zerlegt.

Alkylsulfonirte Fettsäuren verhalten sich unter denselben Bedingungen entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,KOH = 2\,CH_3SO_2C_6H_5 + CO_2 + H_2O + K_2CO_3.$$

Es fragte sich nun, ob das Monophenylsulfonaceton sich in seinem Verhalten gegen Kaliumhydroxyd den Disulfonen oder den sulfonirten Fettsäuren anschliessen würde, also nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + K\,SO_2\,C_6\,H_5$$

phenylsulfinsaures Kalium und Acetonalkohol, oder nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_3\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ \\ \\ \\ \end{array} + KC_2H_3O_2$$

Methylphenylsulfon und Kaliumacetat liefern würde. Der Versuch zeigt, dass Letzteres der Fall.

---

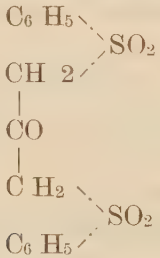
[1]) Vergl. R. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. pract. Chem., N. F, Bd. 30.

Eine Lösung molekularer Mengen von Monophenylsulfonaceton und Aetzkali in verdünntem Weingeist wird einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Vertreiben des Alkoholes einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten einen Körper, den nach dem Umkrystallisiren seine Eigenschaften und sein Schmelzpunkt 88/89° als Methylphenylsulfon erkennen lassen.

Zum Beweise, dass gleichzeitig Essigsäure entsteht, wird die braune ausgeätherte Mutterlauge mit Schwefelsäure destillirt, nachdem sie zuvor durch Eindampfen concentrirt und von Methylphenylsulfon und harzigen Verunreinigungen, die sich beim Erkalten noch abscheiden, getrennt worden ist. Die übergegangene Essigsäure wurde in ihrem Silbersalze bestimmt.

Gefunden: 64.29% Ag. Silberacetat enthält 64.67% Ag. Eine Wiederholung des Versuches bei gewöhnlicher Temperatur beweist, dass alsdann Kaliumhydroxyd, auch in längerer Zeit, so gut wie gar nicht einwirkt.

B. Diphenylsulfonaceton.



Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit mitgetheilt worden, ist es nicht möglich, analog der Darstellung des Acetones durch trockene Destillation wasserfreier Salze der Essigsäure, aus den gleichen Salzen der Phenylsulfonessigsäure ein symmetrisches Diphenylsulfonaceton zu erhalten.

Die Leichtigkeit jedoch, mit der sich die Alkylsulfongruppe eines alkylsulfinsauren Salzes gegen ein Halogenatom austauscht, machte es wahrscheinlich, aus Monophenylsulfonbromaceton und phenylsulfinsaurem Natrium den gesuchten

Körper darstellen zu können. In der That erhält man auf diesem Wege ein symmetrisches Diphenylsulfonaceton und verfährt zu seiner Darstellung folgendermaassen.

Eine weingeistige Lösung gleicher Molekule Monophenylsulfonbromacetones und phenylsulfinsauren Natriums wird etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der braungewordenen Flüssigkeit findet sich fast die gesammte Menge des Reactionsproductes, in einer Ausbeute von etwa 70 pCt der theoretischen, am Boden des Gefässes vor, in Form eines hellbraunen, sandigen Pulvers, oder, wenn die Lösung verdünnter war, in kleinen Krystallblättern, während die Mutterlauge nur Spuren davon enthält. Die mit der Länge des Erwärmens zunehmende Dunkelfärbung der Flüssigkeit, sowie die für eine so einfache Reaction mangelhafte Ausbeute machen es wahrscheinlich, dass parallel der Bildung des Diphenylsulfonacetones eine Zersetzung des Bromides in anderem Sinne, als dem der Reaction vor sich geht. Man erhält den Körper rein, wenn man ihn zuerst aus Aceton, dann aus Weingeist oder Benzol umkrystallisirt. Er ist dimorph. In seiner gewöhnlichen Krystallform stellt er mikroskopisch-kleine, rhombische Tafeln vor, die in reinem Zustande eine schneeweisse Farbe besitzen und bei 149° schmelzen. Beim plötzlichen Abkühlen einer heissen, spirituösen Lösung krystallisirt er jedoch zuweilen auch in sehr feinen Nadeln, die durch abermaliges Erwärmen in die gewöhnliche Form übergehen. In Wasser löst er sich gar nicht, in Weingeist, Aether und Benzol sehr schwer, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig, reichlich in Aceton.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	= 180	= 53.26 pCt.	53.04 pCt.
H_{14}	= 14	= 4.14 „	4.31 „
S_2	= 64	= 18.93 „	
O_5	= 80	= 23.67 „	
	338	100.00	

Beweis der symmetrischen Constitution des Diphenylsulfonacetones durch sein Verhalten gegen Kaliumhydroxyd.

Die bis jetzt negativ ausgefallenen Versuche, nach der R. Otto'schen Synthese Sulfone darzustellen, in denen zwei Sulfonreste an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, liessen es von vornherein als unwahrscheinlich annehmen, dass das Diphenylsulfonaceton unsymmetrisch constituirt sei. In exacter Weise hätte die Frage, ob ihm die Formel $(CH_2 SO_2 C_6 H_5)_2 CO$ oder $CH(SO_2 C_6 H_5)_2 CO CH_3$ zukomme, dadurch entschieden werden können, dass man es mit dem Diphenylsulfonaceton verglich, welches ohne Zweifel leicht aus β-Dichloraceton und phenylsulfinsaurem Salze zu erhalten gewesen wäre.

Wegen der schwierigen Darstellungsweise und der widerwärtigen Eigenschaften des symmetrischen Dichloracetones wurde jedoch hiervon Abstand genommen, und die Frage auf andere Weise zu beantworten versucht.

Das Verhalten des Monophenylsulfonacetones gegen Kalilauge (vergl. S. 17, 18) liess erwarten, dass sich Diphenylsulfonaceton dagegen, falls ihm die symmetrische Struktur zukam, im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2 SO_2 C_6 H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 SO_2 C_6 H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} \\ CH_2 SO_2 C_6 H_5 \\ | \\ COOK \end{array} + CH_3 SO_2 C_6 H_5$$

verhalten würde.

Der Versuch bestätigt diese Annahme und beweist somit, dass dem Diphenylsulfonaceton und dem Monophenylsulfonbromaceton, aus dem jenes hervorgegangen, die dafür angegebenen Constitutionsformeln zukommen.

Man setzt zu dem Keton, welches mit verdünntem Weingeist übergossen ist, die berechnete Menge Kalilauge und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Wenn das Keton nach einiger Zeit verschwunden ist, verdunstet man den Weingeist

in mässiger Wärme, entzieht der wässerigen Flüssigkeit das entstandene Methylphenylsulfon durch Aether und säuert sie mit Salzsäure an. Die hierdurch abgeschiedene Phenylsulfonessigsäure zieht man ebenfalls durch Aether aus und reinigt sie durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren.

Analyse derselben:

	Theorie:		Versuch:
C_8	= 96	= 48 pCt.	47.58 pCt.
H_8	= 8	= 4 „	4.16 „
S	= 32	= 16 „	
O_4	= 64	32 „	
	200	100.00	

Das aus dem ersten Aetherauszuge erhaltene, nach dem Reinigen bei 88/89 ° schmelzende Methylphenylsulfon gab bei der Analyse folgende Werthe:

	Theorie:		Versuch:
C_7	= 84	= 53.85 pCt.	53.43 pCt.
H_8	= 8	= 5.13 „	5.73 „
S	= 32	= 20.51 „	
O_2	= 32	= 20.51 „	
	156	100.00	

Das Diphenylsulfonaceton kann betrachtet werden als Disulfon, in welchem die beiden einwerthigen Phenylsulfongruppen durch den zweiwerthigen Rest — $CH_2\,CO\,CH_2$ — mit einander verbunden sind, oder als Aceton, in dem je ein Wasserstoffatom der beiden Methylgruppen durch den Rest $C_6\,H_5\,SO_2$ ersetzt ist. Trotz dieser Substitution bewahrt es seinen Charakter als Keton, wie sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, sowie gegen Thiophenol und Ammoniak beweist, das in Folgendem beschrieben werden wird. Seine geringe Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln einerseits, andererseits der Umstand, dass es sich, wie gegen Kalilauge, so auch in manchen andern Reactionen analog dem Monophenylsulfonaceton verhalten musste, z. B. bei der Oxydation und Reduction, veranlassten, dass es in beschränkterem Maasse untersucht wurde, als Letzteres.

Verhalten gegen Hydroxylamin. Diphenylsulfonacetoxim.

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung wird gebildet, wenn man eine Lösung gleicher Molekule des Ketones und salzsauren Hydroxylamines in heissem Weingeist mit dem zur Zersetzung des letzteren nöthigen Natriumcarbonat etwa drei Stunden lang in geschlossener Flasche auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen derselben zeigt sich, dass einiger Druck vorhanden, und beim Verdunsten des Alkoholes bleiben würfelförmige Krystalle zurück, die mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bei 136/137° schmelzen und in Alkohol ziemlich leicht, auch etwas in Wasser löslich sind.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	= 180	= 50.99 pCt.	
H_{15}	= 15	= 4.25 „	
N	= 14	= 3.97 „	4.46 pCt.
S_2	64	= 18.13 „	
O_5	80	= 22.66 „	
	353	100.00	

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ C=N_2HC_6H_5 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array}$$

Bei Darstellung dieser Verbindung verfährt man in analoger Weise, wie bei der Darstellung der Phenylhydrazinverbindung des Monophenylsulfonacetones. Das Keton wird mit einer zu seiner Lösung nicht hinreichenden Menge Weingeist übergossen, und nach Zusatz einer Lösung der entsprechenden Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natriums

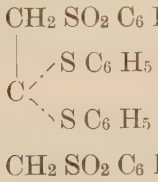
wird das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Diphenylsulfonaceton verschwunden ist, wozu etwa zehn Minuten nöthig sind. Die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle werden mit Wasser gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie stellen schwach gelblich gefärbte Nadeln vor, die bei 171° unter Zersetzung schmelzen und im Gegensatz zu der Phenylhydrazinverbindung des Monophenylsulfonacetones sich an der Luft nicht verändern. In Wasser sind sie kaum, in Aether und Benzol ziemlich schwer, leichter in heissem Alkohol löslich.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{21}	= 252	= 58.88 pCt.	
H_{20}	= 20	= 4.67 „	
N_2	= 28	= 6.54 „	6.64 pCt.
S_2	= 64	= 14.95 „	
O_4	= 64	= 14.96 „	
	428	100.00	

Verhalten gegen Thiophenol.

Diphenylsulfonacetonmercaptol.



Dieses Mercaptol entsteht weniger leicht, als das des Monophenylsulfonacetones. Zu seiner Darstellung löst man Diphenylsulfon in etwas mehr als der äquivalenten Menge Thiophenol und leitet durch die Lösung bei einer Temperatur von etwa 110° einen lebhaften Strom trockenen Chlorwasserstoffgases hindurch, nachdem man zuvor ein wenig Zinkchlorid hinzugesetzt hat. Wenn die Reaction als beendet anzusehen ist, lässt man das Gemisch erkalten, worauf es eine

breiige Masse vorstellt. Man befreit es durch heisses Wasser vom Zinkchlorid, durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Alkohol vom überschüssigen Thiophenol und krystallisirt es aus siedendem Eisessig um. Das Krystallisationsproduct ist ein weisses, sandiges Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Zwillingskrystallen nicht deutlich erkennbarer Structur besteht. Es löst sich in Wasser gar nicht, sehr schwer in Alkohol, Aether und Benzol, etwas mehr in kochendem Eissessig, leicht dagegen in Chloroform, welches den Körper beim Verdunsten als einen Syrup zurücklässt, der später zu einer weissen, opaken Masse erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 190 und 191°.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{27}	= 324 = 60.00 pCt.		59.71 pCt.
H_{24}	= 24 = 4.45 „		4.47 „
S_4	= 128 = 23.70 „		
O_4	= 64 = 11.85 „		
	540	100.00	

Verhalten gegen Ammoniak.

Erwärmt man Diphenylsulfonaceton mit starkem alkoholischen Ammoniak in geschlossenem Rohre mehrere Tage lang auf 90° bis 100°, so bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich dem oben beschriebenen Monophenylsulfonacetonamin entspricht. Sie schmilzt bei 136° und krystallisirt in kleinen Nadeln, auf dem Objectglase in schönen Dendriden. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben einen Gehalt von 5.39% und 5.15% N. Mangel an Material und an Zeit verhinderten den Verfasser, den Körper genauer zu untersuchen.

Verhalten des Monophenylsulfondibromacetones gegen phenylsulfinsaures Natrium.

In Folgendem sollen zwei Versuche beschrieben werden, deren erster den Zweck verfolgte, durch Einwirkung von einem Molecul phenylsulfinsaurem Natrium auf ein Molecul

des genannten Ketones ein Diphenylsulfonbromaceton, deren zweiter, durch Einwirkung von zwei Molekulen des Salzes auf ein Molekul desselben Ketones ein Triphenylsulfonaceton zu erzeugen.

Versuch I.

Ein Diphenylsulfonbromaceton, dem die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Br\,SO_2\,C_6\,H_5 \end{array}$$

zukäme, lässt sich nicht darstellen. Gleiche Molekule des Monophenylsulfondibromacetones und phenylsulfinsauren Natriums wirken vielmehr im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Br_2 \end{array} + C_6\,H_5\,SO_2\,Na + H_2\,O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,Br \end{array} + C_6\,H_5\,SO_2\,OH + Na\,Br$$

auf einander ein.

Dass diese Reaction, durch welche gleichzeitig die Structur des Dibromides festgestellt wird (vergleiche Seite 15), nach angegebener Gleichung verläuft, bestätigt folgender Versuch.

Das Keton wird mit einer zu seiner Lösung nicht ganz hinreichenden Menge verdünntem Weingeist übergossen, worauf die entsprechende Menge phenylsulfinsauren Natriums hinzugesetzt, und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt wird. Das Gemisch wird bald klar, nimmt sauere Reaction an und lässt beim Erkalten Krystalle fallen, die nach dem Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus

Weingeist alle Eigenschaften des Monophenylsulfonbromacetones zeigen, bis auf den Schmelzpunkt, der auch durch mehrmaliges und fractionirtes Umkrystallisiren nicht constant zu erhalten war, sondern zwischen 90 und 95° lag. Sie geben auch bei der Analyse keine auf die Formel des Bromides genau stimmende Zahlen, die Ergebnisse der Elementaranalysen, welchen in verschiedenen Versuchen erzeugte Körper unterworfen wurden, wichen vielmehr auch untereinander nicht unbeträchtlich ab.

	Theorie:		Versuch:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	= 108 = 38.99 %		40.37	41.38	40.49 %		
H_9	= 9 = 3.25 „		3 51	3.71	4.04 „		
Br	= 80 = 28.88 „					24.94 %	
S	= 32 = 11.55 „						12.16 %
O_3	= 48 = 17.33 „						
	277	100.00					

Hiernach ist es anzunehmen, dass der Körper Verunreinigungen enthält, von denen er anscheinend sich nicht befreien lässt. Dass er dennoch identisch ist mit Monophenylsulfonbromaceton, beweist sein Verhalten gegen phenylsulfinsaures Natrium, mit dem er eine Verbindung erzeugt, die sich in reinem Zustande durch Eigenschaften und Schmelzpunkt (149°), sowie durch die Analyse als Diphenylsulfonaceton zu erkennen giebt.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{15}	180	53.26 pCt.	53.15 pCt.
H_{14}	= 14	= 4.14 „	4.69 „
S_2	= 64	= 18.93 „	
O_5	= 80	= 23.67 „	
	338	100.00	

Die Mutterlauge, welche der als Monophenylsulfonbromaceton bekannte Körper zurücklässt, reagirt sauer durch die darin enthaltene Phenylsulfonsäure. Sie wird mit Natrium carbonat neutralisirt, durch Verdampfen vom Alkohol und durch Filtriren

nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Harze befreit und, um phenylsulfinsaures Natrium, welches eventuell ausser Reaction geblieben war, zu entfernen, nach Ansäuern mit Salzsäure einige Male mit Aether ausgeschüttelt.

Die nunmehr Chlornatrium, Chlor- und Bromwasserstoff und Phenylsulfonsäure enthaltende Flüssigkeit wird zur staubigen Trockene (Temperatur 130°) verdampft, wodurch ein Salzrückstand erhalten wird, der aus Chlornatrium und phenylsulfonsaurem Natrium besteht. Durch mehrfaches Ausziehen mit siedendem absoluten Alkohol wird letzteres dem Gemische entzogen und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Analyse.

Gefunden 12.80 % Na. Phenylsulfonsaures Natrium enthält 12.78 % Na.

Versuch II.

Die Erkenntniss der Thatsache, dass ein diphenylsulfonbromaceton nicht existenzfähig, liess den Versuch, ein Triphenylsulfonaceton durch Einwirkung von zwei Molekulen phenylsulfonsaurem Natrium auf ein Molekul Phenylsulfondibromaceton zu erhalten, als aussichtslos erscheinen, und in der That verläuft der Process nicht nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Br_2 \end{array} + 2\,Na\,SO_2\,C_6\,H_5 = \begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,(SO_2\,C_6\,H_5)_2, \end{array} + 2\,Na\,Br$$

sondern im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Br_2 \end{array} + 2\,Na\,SO_2\,C_6\,H_5 + H_2\,O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \end{array} + C_6\,H_5\,SO_3\,H + 2\,Na\,Br,$$

indem sich jedenfalls zunächst aus einem Molekul des Ketones und des Salzes das Monobromid bildet, mit welchem dann das zweite Molekul des Salzes Diphenylsulfonaceton erzeugt.

Unter Anwendung zweier Molekule phenylsulfinsauren Natriums statt eines arbeitet man in allen Stücken genau ebenso, wie bei dem vorhergehenden Versuche angegeben. Während jedoch bei jenem das entstehende Phenylsulfonaceton nicht rein erhalten wird und zu seiner Charakterisirung in ein Derivat übergeführt werden muss, macht die Bestimmung des bei diesem entstehenden Diphenylsulfonacetones, Schmelzpunkt 149°, keine Schwierigkeiten. Die analytischen Belege für dasselbe, sowie für das sich gleichfalls bildende phenylsulfonsaure Natrium sind folgende:

Gefunden: 53.05 % C und 4.30 % H. Diphenylsulfonaceton enthält 53.26 % C und und 4.14 % H.

Gefunden: 12.79 % Na. Phenylsulfonsaures Natrium enthält 12.78 %.

C. Parotolylsulfonacetonverbindungen.

Bei Anwendung von paratolylsulfinsaurem Natrium an Stelle des phenylsulfinsauren erhält man auf ganz dieselbe Weise, wie die Phenyl-, die Paratolylsulfonacetonverbindungen. Von einer Beschreibung ihrer Darstellungsweisen kann daher abgesehen werden, doch sollen in Folgendem äussere Eigenschaften derselben beschrieben und Analysen mitgetheilt werden. Ihr chemisches Verhalten entspricht ebenfalls, soweit es beobachtet wurde, dem der Phenylsulfonacetone.

Monoparatolylsulfonaceton.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_7\,H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem löslich sind und bei 51° schmelzen.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{10}	= 120	= 56.60 %	56.38 %
H_{12}	= 12	= 5.66 „	5.84 „
S	= 32	= 15.10 „	
O_3	= 48	= 22.64 „	
	212	100.00	

Monoparatolylsulfonbromaceton.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_7\,H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,Br \end{array}$$

Kleine, weisse Nadeln, in Weingeist, Aether und Benzol nicht sehr leicht, in heissem Wasser sehr schwer und in kaltem so gut wie gar nicht löslich. Schmelzpunkt 129/130°.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_{10}	= 120	= 41.24 %	40.87 %	
H_{11}	= 11	= 3.78 „	3.84 „	
Br	= 80	= 27.49 „		27.43 %
S	= 32	= 11 00 „		
O_3	= 48	= 16.49 „		
	291	100.00		

Diparatolylsulfonaceton.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_7\,H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,SO_2\,C_7\,H_7 \end{array}$$

Kleine, weisse, rhombische Tafeln, die bei 152° schmelzen. Sie lösen sich in heissem Eisessig und Chloroform leicht, schwieriger in heissem Alkohol und sehr wenig in kaltem.

Analyse.

	Theorie:		Versuch:
C_{17}	= 204 = 55.74 %		55.66 %
H_{18}	= 18 = 4.92 „		5.03 „
S_2	= 64 = 17.48 „		
O_5	= 80 = 21.86 „		
	366	100.00	

Paratolylsulfonphenylsulfonaceton.

$$\begin{array}{l} CH_2\,SO_2\,C_7\,H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,SO_2\,C_6\,H_5 \end{array}$$

Zum Beweise, dass bei Einwirkung von einem Molekul Brom auf ein Molekul Monoparatolylsulfonaceton ersteres in die Methylgruppe des Acetones und nicht in die des Tolyles eintritt, stellt man Paratolylsulfonphenylsulfonaceton aus phenylsulfinsaurem Natrium und Paratolylsulfonbromaceton dar und aus paratolylsulfinsaurem Natrium und Phenylsulfonbromaceton. Beide Darstellungsweisen liefern ein identisches Product, wie die äusseren Eigenschaften und der Schmelzpunkt beweisen; das Brom hat mithin ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Acetones ersetzt. Die aus beiden Versuchen hervorgegangenen Körper bilden ebenfalls kleine, rhombische Tafeln, die bei 112° schmelzen und den für Ditolylsulfonaceton angegebenen Lösungsmitteln, doch anscheinend etwas leichter als dieses, löslich sind. Der Körper, welcher aus Paratolylsulfonbromaceton und phenylsulfinsaurem Natrium erhalten war, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

	Theorie:		Versuch:
C_{16}	= 192 = 54.54 %		54.44 %
H_{16}	= 16 = 4.55 „		4.73 „
S_2	= 64 = 18.18 „		
O_5	= 80 = 22.73 „		
	352	100.00	

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass verschiedene, unter verschiedenen Modificationen angestellte Versuche, welche die Darstellung von Monophenylsulfonaceton aus Phenylsulfonchlorid und Aceton nach der Friedel-Crafts'schen Synthese bezweckten, von negativem Erfolge begleitet waren.

Rückblick.

Die Hauptergebnisse vorliegender Arbeit, kurz zusammengefasst, sind folgende:

1) Alkylsulfonirte Ketone entstehen leicht durch Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Halogen substitute der Ketone.
2) Von alkylsulfonirten Acetonen sind existenzfähig ein mono- und ein dialkylsulfonirtes Aceton.
3) Letzteres ist symmetrisch constituirt.
4) Acetone mit mehr als zwei Alkylsulfongruppen sind nicht existenzfähig.
5) Monophenylsufonaceton bewahrt seinen Charakter als Keton, indem es mit
   a. Natriumbisulfit,
   b. Hydroxylamin,
   c. Phenylhydrazin,
   d. Thiophenol,
   e. Ammoniak

   Verbindungen eingeht.
6) Desgleichen Dyphenylsulfonaceton, welches sich ebenfalls mit
   a. Hydroxylamin,
   b. Phenylhydrazin,
   c. Thiophenol,
   d. Ammoniak

   verbindet.
7) Ein Monophenylsulfoncyanhydrin konnte nicht dargestellt werden.
8. Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich Monophenylsulfonaceton dem Aceton entsprechend, indem es dadurch

in Essigsäure und die Zersetzungsproducte der Phenylsulfonameisensäure zerlegt wird.

9) Durch nascirenden Wasserstoff wird Monophenylsulfonaceton zu Isopropylalkohol und Phenylsulfinsäure, bezw. Phenylsulfhydrat reducirt.

10) Durch Kaliumhydroxyd wird Monophenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Essigsäure gespalten, Diphenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonessigsäure.

11) Brom ersetzt in Monophenylsulfonaceton leicht ein, etwas schwieriger zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe.

12) In Paratolylsulfonaceton ersetzt Brom ein Wasserstoffatom derselben Methylgruppe.

13) Ein Diphenylsulfonbromaceton ist nicht existenzfähig.

14) Monophenylsulfonaceton konnte nicht nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Aceton und Phenylsulfonchlorid erhalten werden.

15) Ein wasserfreies Salz der Phenylsulfonessigsäure liefert bei der trockenen Destillation kein Diphenylsulfonaceton.

Die Untersuchungen, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden auf Veranlassung des Herrn Medicinalrath Professor Dr. Otto im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig, grösstentheils im Sommersemester 1885 und im Wintersemester 1885/86 ausgeführt.

Ich freue mich, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank abstatten zu kommen für das Wohlwollen und die fördernde Theilnahme, welche er meinen Studien stets erwiese.